

Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe :

Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmischung, insbesondere eine
5 Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe, Verfahren zu deren
Herstellung, Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten
lignocellulosischen Verbundstoffen sowie deren Anwendung.

Die Verwendung von Borsäure und deren Salzen (US 2002 011 593 A; GB 2 208
10 150 A1, WO 9913022 A1, US 6 306 317 A) sowie von Melaminharzen (PL 175
517 A) zur Flammschutzausrüstung von Holz ist bekannt. Von Nachteil ist die
partielle Auswaschbarkeit der Flammschutzmittel bei Wasserkontakt.

Bekannt ist weiterhin, Formaldehydharze wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze oder
15 Melamin-Formaldehyd-Harze in Kombination mit Glasfasern als Trägermaterialien
zur Flammschutzausrüstung von Polyolefinen wie Polyethylen oder Ethylen-
Vinylacetat-Copolymeren (EP 0 219 024 A2) oder Polybutylenterephthalat (JP
2000 80 253 A) einzusetzen. Flammschutzmittelmischungen aus Phosphaten und
Aminoplasten, die auf Polypropylenfasern als Trägermaterial aufgebracht sind,
20 werden in DE 23 14 996 A1 beschrieben. Bekannt sind ebenfalls
Flammschutzmaterialien aus aromatischen Polyamidfasern (EP 1 253 236 A1, US
4 162 275 A) oder Polyesterfasern (DE 21 28 691 A1), die mit vernetzbaren
Melaminharzen getränkt sind. Als Trägermaterial für die Fixierung von
Melaminharzen werden ebenfalls Schichtsilikate (JP 09 227 119 A, US 5 853 886
25 A), Talkum (CA 2 000 472 A) und Ton (US 3 912 532 A) beschrieben. Diese
trägerfixierten Melaminharze sind jedoch wegen der eingeschränkten
Kompatibilität des Trägermaterials mit lignocellulosischen Stoffen als
Flammschutzmittel für lignocellulosische Verbundstoffe ungeeignet.

30 Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Flammschutzmischung für
lignocellulosische Verbundstoffe bereitzustellen, die eine hohe Resistenz gegen
Auswaschbarkeit der Flammschutzmittel bei Wasserkontakt besitzt und einen
zuverlässigen Flammschutz in lignocellulosischen Verbundstoffen bewirkt.

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch eine Flammenschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe gelöst, wobei die Flammenschutzmischung erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammenschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen enthalten, und wobei die Flammenschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen.

Mit Vorteil weist das an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierte Flammenschutzmittelkonzentrat, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, zusätzlich bis zu 50 Masse% Synergisten und/oder bis zu 0 bis 25 Masse% weitere Additive auf.

Unter dem Begriff „trägerfixiert“ ist zu verstehen, dass durch die endgültige Aushärtung der Melaminharze die Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der lignocellulosischen Trägersubstanz fixiert werden.

Bevorzugt sind die in der Flammenschutzmischung enthaltenen partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe Späne, Fasern und/oder Granulatpartikel aus Nadel- und/oder Laubhölzern, Regeneratcellulosefasern, Papierfasern, Baumwollfasern und/oder Bastfasern aus Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Sisal oder Kenaf. Die partikelförmigen lignocellulosischen Stoffe besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,05 bis 2 mm. Faserförmige lignocellulosische Stoffe haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 2 mm und eine mittlere Faserlänge von 3 bis 35 mm.

Beispiele für die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Melaminharze sind Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₁₀-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₁₀-Aldehyd 1 : 1 bis 1 : 6 sowie deren partiellen Veretherungsprodukte mit C₁-C₁₀-Alkoholen, wobei die

5 Melaminderivate bevorzugt Ammelin, Ammelid, Acetoguanamin, Caprino-
guanamin und/oder Butyroguanamin, und die C₁-C₁₀-Aldehyde bevorzugt
Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Furfural, Glyoxal und/oder
Glutaraldehyd, sind. Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%,
bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, Harnstoff enthalten.

10

Die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Melaminharze sind bevorzugt
partiell oder vollständig mit C₁-C₁₈-Monoalkoholen, Dialkoholen und/oder
Polyalkoholen veretherte Polykondensate aus Melamin und C₁-C₈-Aldehyden,
besonders bevorzugt aus Melamin und Formaldehyd.

15

Besonders bevorzugt sind die Melaminharze höhermolekulare Melaminharzether
mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50000.

20

Die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Flammenschutzmittel vom Typ
Borsäuren und/oder deren Salze sind bevorzugt Borsäure, Metaborsäure,
Natriumtetraborat, Natriumoctaborat und/oder Ammoniumpentaborat, wobei das
Molverhältnis B₂O₃ : Na₂O 1 : 0 bis 2 : 1 beträgt.

25

Bevorzugt sind die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Synergisten
Harnstoff, Melamin, Melamincyanurat, nichtveretherte Melaminharzvorkondensate,
partiell veretherte Melaminharzvorkondensate, Cyanursäure, und/oder
Phosphorsalze vom Typ Natriumphosphate, Monoammoniumphosphate und/oder
Ammoniumpolyphosphate, wobei der Anteil der Phosphorsalze, bezogen auf die
Gesamtsumme der Synergisten, 0 bis 60 Masse% beträgt. Zur Herabsetzung der
30 Auswaschbarkeit und besseren Verträglichkeit mit den anderen Komponenten
werden die Phosphorsalze bevorzugt Melaminharz-verkapselt eingesetzt.

Die in der Flammschutzmischung enthaltenen weiteren Additive sind bevorzugt Hydrophobierungsmittel, Imprägnierhilfsmittel und/oder Fixierhilfsmittel für Flammschutzmittel.

- 5 Beispiele für Hydrophobierungsmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind organische Siliciumverbindungen vom Typ Organosilane, Organosiloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Amino-endgruppen- oder Hydroxyendgruppen-terminierte Polyorganosiloxane; Oberflächen-fluorierte SiO₂-
10 Nanopartikel, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Imidgruppen enthaltende Copolymere von ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden.

Beispiele für Imprägnierhilfsmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind Methylcellulose, Oxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose.

15

Beispiele für Fixierhilfsmittel für Flammschutzmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind methyloliertes Melamin und methyloliertes Acetoguanamin.

- 20 Schwer entflammbare lignocellulosische Verbundstoffe, insbesondere Flammschutzmischungen, können erfindungsgemäß nach einem Flüssigimprägnierverfahren, einem Schmelzeimprägnierverfahren und einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren hergestellt werden.

- 25 Beim Flüssigimprägnierverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosischen Stoffen und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60
30 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei, die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder

deren Salze chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, indem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, und die mit Flammenschutzmittelkonzentraten imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharzen getrocknet werden.

Die Herstellung erfolgt bevorzugt dadurch, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen

- entweder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten gelöst oder dispergiert enthalten,
- oder mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze gelöst oder dispergiert enthalten,
- oder mit Lösungen oder Dispersionen der Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%,
- oder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-

Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze,

- oder mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, nachfolgend mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%,

10 Dabei werden die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt und die Imprägnierungsschritte erfolgen mit oder ohne Zwischentrocknung der teilimprägnierten lignocellulosischen Stoffe.

15 Beim Schmelzeimprägnierverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60
20 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen
25 Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, dass in Schmelzen von Melaminharzen bei 35 bis 130 °C Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten dispergiert und partiell gelöst werden und nachfolgend die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe in den Mischungen dispergiert und schmelzeimprägniert werden, wobei
30 durch Temperaturerhöhung auf 90 bis 170 °C eine partielle Aushärtung des Melaminharzes erfolgt, und wobei die weiteren Additive den Melaminharzen, den

Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

Beim Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren zur Herstellung der

- 5 Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffen und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse%
- 10 Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei, die Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen
- 15 Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, indem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert und die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe getrocknet
- 20 werden.

Die partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe werden bevorzugt durch Sprühen oder Tauchen

- entweder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder
- 25 Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und gleichzeitig oder nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen
- 30 lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharze getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten als Feststoffe zugemischt,

- oder mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten und Melaminharze als Feststoffe zugemischt,
- oder mit Lösungen und/oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und Synergisten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Melaminharze als Feststoff zugemischt,

Dabei werden die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt und die Imprägnierungsschritte mit Zwischentrocknung oder ohne Zwischentrocknung der teilimprägnierten lignocellulosischen Stoffe erfolgen.

Die chemische Kopplung der Borat-Flammschutzmittel an die Melaminharze lässt sich während der Herstellung der Flammschutzmischung durch ATR-IR-Spektroskopie verfolgen. Unter starker Abnahme typischer Borat-Banden erfolgt eine Verschiebung von Melaminharz-Banden im IR-Spektrum.

Bei den Verfahrensvarianten zur Herstellung von Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden als Melaminharze bevorzugt höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50000 eingesetzt. Bevorzugt werden höhermolekulare veretherte Melaminharzkondensate, die durch Veretherung der Hydroxymethylaminogruppen der nichtveretherten Melaminharzkondensate durch C₁-C₈-Alkohole und/oder Polyole vom Typ Diole, Triole und/oder Tetrole mit Molmassen von 62 bis 20000 hergestellt worden sind.

Erfindungsgemäß sind ebenfalls Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen, bestehend aus 40 bis 95 Masse% der vorbeschriebenen Flammschutzmischung, 60 bis 5 Masse% Duromer-Prepolymeren vom Typ Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Guanidinharze, Cyanamidharze und/oder Anilinharze und 0,1 bis 10 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Hilfsstoffen, hergestellt durch trockenes Vormischen der Komponenten und gegebenenfalls nachfolgende Schmelzecompoundierung bei 100 bis 170 °C und Granulierung.

- 10 Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Phenolharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Phenolharze auf Basis Phenol, C₁-C₉-Alkylphenolen, Hydroxyphenolen und/oder Bisphenolen.
- 15 Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Harnstoffharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.
- 20 Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Melaminharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Kondensate aus Melamin und C₁-C₁₀-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₁₀-Aldehyd 1 : 1 bis 1: 6 sowie deren partiellen Veretherungsprodukte mit C₁-C₁₀-Alkoholen.
- 25

Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Guanaminharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

30

Beispiele für Duomer-Prepolymere vom Typ Anilinharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

5

Geeignete Verarbeitungshilfsmittel, die in den Formmassen enthalten sein können, sind Gleitmittel vom Typ Zinkstearat, Calciumstearat und/oder Magnesiumstearat, Antihafmittel vom Typ Talkum, Aluminiumoxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäure und/oder Polytetrafluorethylenpulver und/oder thermoplastische Polymere als Fließverbesserer wie Polycaprolacton oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs.

10

Die Formmassen können als Hilfsstoffe Pigmente, UV-Absorber und/oder Radikalfänger enthalten.

15

Beispiele für geeignete Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind Eisenoxid, Estergruppen-enthaltende Isoindolinpigmente, Anthracenfluoreszenzfarbstoffe, Carbazoldioxazin und Delta-Indanthron-Blaupigment.

20

Beispiele für geeignete UV-Absorber, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl)-benzotriazol, 2,4-Dihydroxybenzophenon und Natrium-3-(2H-benzo-triazol-2-yl)-5-sec.butyl-4-hydroxybenzolsulfat.

25

Beispiele für geeignete Radikalfänger, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind Sebacinsäure-bis-[2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidiny]ester, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)sebacat, N,N'-(2-Hydroxyphenyl)ethandiamid und N,N'-Diformyl-N,N'-di-(1-oxylradikal-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexandiamin.

30

Weiterhin erfindungsgemäß sind flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe, hergestellt durch Extrusion, Spritzguss oder Pressen der vorbeschriebenen Formmassen bei 100 bis 220 °C unter gleichzeitiger Aushärtung.

5

Die lignocellulosischen Verbundstoffe können bevorzugt als schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe mit hoher Resistenz gegenüber Insektenbefall, Pilz- und Schimmelbefall und mit hoher Auswaschresistenz des Flammschutzmittels für Anwendungen im Außeneinsatz auf dem Bau- und Freizeitsektor eingesetzt werden.

10

Die erfindungsgemäßen flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe sind schwer brennbar. Sie zersetzen sich bei hoher Temperatur sehr langsam und geben wenig brennbare und giftige Gase ab. Ohne äußere Flamme brennen sie nicht oder kaum von selbst weiter, die Wärmeabgabe bei der thermischen Zersetzung ist gering, sie glühen und glimmen kaum nach. Die flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe lassen sich nach DIN 4102 als schwer entflammbar (Klasse B1) einordnen.

15

20

In den erfindungsgemäßen flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen haben die Flammschutzmittel eine hohe Wasserbeständigkeit, da sie gegen Auswaschung geschützt sind, nur etwa 20 Masse% Flammschutzmittel, die nicht trägerfixiert vorliegen, werden langsam ausgewaschen. Dadurch liegt in feuchter oder nasser Umgebung ein dauerhafter Flammschutz vor.

25

Die flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe sind auf Grund des Gehalts an Borverbindungen in hohem Masse geschützt gegen Pilz- und Schimmelbefall. Da die Borverbindungen gegen Auswaschung geschützt sind, können die lignocellulosischen Verbundstoffe in feuchter oder nasser Umgebung verwendet werden.

30

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

1.1 Herstellung der Flammenschutzmischung nach dem Flüssigimprägnierverfahren

5

840 g Fichtenholzspäne (Partikelgröße 0,8 bis 3 mm, Restfeuchte 5 Masse%) werden im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 500 U/min auf 95 °C erwärmt. Auf die bewegten Fichtenholzpartikel werden 870 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Melamin, 15 g Borax und 815 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Nachfolgend wird die Temperatur auf 120 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Fichtenholzpartikel werden innerhalb von 90 min auf eine Restfeuchte von 2,5 Masse% getrocknet.

Nach Abkühlung der im ersten Imprägnierschritt behandelten Fichtenholzpartikel auf 40 °C werden auf die Fichtenholzpartikel im zweiten Imprägnierschritt 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 700, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

20

Die mit Borsäure/Borax als Flammenschutzmittel, Melaminharz, und Melamin als Synergist imprägnierten Fichtenholzpartikel werden bei 60 °C in einem Trockenluftstrom unter Entfernung von Wasser und Methanol bis auf eine Restfeuchte von 2 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

25

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstandes der Imprägnierlösungen zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

30

1.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1050 g der in 1.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 250 g eines
5 granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Oligocaprolacton, mittlere Molmasse 900, verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 5000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 10 Mol% der Methyloolgruppen sind mit Oligocaprolacton verethert), und 100 g Verarbeitungshilfsmittel (Mischung aus 92 g Polycaprolacton,
10 Molmasse 38000, und 8 g Zinkstearat) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 115 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/50 bar zu 15-mm und 30-mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

1.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung des Brandverhaltens werden aus der Verbundstoff-Platte ausgefräste Prüfkörper ausgeprüft. Die Prüfkörper brennen nach 60 s
20 Beflammung mit der Prüfflamme nicht weiter (selbstverlöschend). Die Prüfkörper glühen nach Entfernen der Prüfflamme nicht nach. Die Verkohlung ist im Gegensatz zu Verbundstoff-Prüfkörpern, bei denen die Fichtenspäne nicht durch Imprägnierung behandelt wurden, deutlich verlangsamt. Der lignocellulosische Verbundstoff kann nach DIN 4102 in B1 eingestuft werden.

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung
30 photo-metrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
------------------------	----	----	-----	-----

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	11,2	16,0	19,4	20,1
--	------	------	------	------

Rd. 20 Masse% der Borverbindungen liegen im Verbundstoff nur schwach gebunden vor und werden bei langen Extraktionszeiten aus dem Verbundstoff herausgelöst, rd. 80 Masse% der Borverbindungen liegen stabil im Verbundstoff träger-fixiert gebunden vor.

Beispiel 2

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten

Imprägnierschritt 870 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Melamin und 830 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 2 hergestellten Flammenschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
------------------------	----	----	-----	-----

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	10,5	14,2	17,1	17,7
--	------	------	------	------

Beispiel 3

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten Imprägnierschritt 180 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Harnstoff, und 15 g Borax in 125 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2:1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 3 hergestellten Flammenschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	14,1	19,0	22,9	23,7

Beispiel 4

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten Imprägnierschritt 140 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Harnstoff in 100 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 4 hergestellten Flamm-schutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

5	Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
	Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	12,7	17,6	21,0	21,8

10 Beispiel 5

5.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren

- 15 60 g Borsäure werden in 280 g einer Lösung aus 40 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 2,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 40 g Hexamethylmethylolmelamin und 200 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 5 : 2) unter Erwärmen bei 45 °C gelöst. Die Lösung wird im Schnellmischer
- 20 (Fassungsvermögen 10 l) bei 55 °C und 450 U/min auf eine bewegte Mischung aus 770 g Kiefernholzspänen (Partikelgrösse 0,4 bis 2,5 mm, Restfeuchte 10 Masse%) und 143 g Flachsfasern (Länge 1 bis 15 mm, mittlerer Durchmesser 0,07 mm, Rest-feuchte 10 Masse%) aufgesprüht.
- 25 Nachfolgend werden 30 g Melaminharz-verkapseltes Ammoniumpolyphosphat (mittlere Partikelgrösse 20 µm) in den Mischer dosiert, die Temperatur auf 75 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Lignocellulosepartikel auf eine Restfeuchte von 2,0 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

30

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstands der Imprägnierlösung zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden

und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

5.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1075 g der in 5.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 350 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Polyethylenglycol, mittlere Molmasse 1000, verethertes Melaminharz-oligomer, mittlere Molmasse 5000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 18 Mol% der Methylolgruppen sind mit Polyethylenglycol verethert), und 75 g Verarbeitungshilfsmittel (Mischung aus 57 g Polycaprolacton, Molmasse 38000, und 18 g Polycaprolacton, Molmasse 2000) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/60 bar zu 15 mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

5.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	10,8	14,4	17,1	17,6

Beispiel 6

6.1 Herstellung der Flammenschutzmischung nach dem Flüssigimprägnierverfahren

5

900 g Fichtenholzspäne (Partikelgröße 0,8 bis 3 mm, Restfeuchte 10 Masse%) werden im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 700 U/min auf 70 °C erwärmt. Auf die bewegten Fichtenholzpartikel wird eine Lösung aus 45 g Dinatriumoctaborat, 30 g Harnstoff und 10 g Borsäure in 160 g Wasser bei 70 °C aufgesprüht. Unmittelbar nachfolgend werden 205 g einer auf 70 °C erwärmten Lösung aus 90 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), in 115 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) aufgesprüht, und die imprägnierten Fichtenholzspäne bei 110 °C in einem Trockenluftstrom unter Entfernung von Wasser und Methanol bis auf eine Restfeuchte von 2 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

10

15

20

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstands der Imprägnierlösungen zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

6.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

25

1090 g der in 7.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 320 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Polycapro-lacton, trifunktionell, mittlere Molmasse 2000, verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 6500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 15 Mol% der Methylolgruppen sind mit Polycaprolacton

30

verethert) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 170 °C/65 bar zu 15 mm Verbundstoff-
5 Platten 150 x 150 mm verpresst.

6.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammschutzmischung werden
10 Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

15	Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
	Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	14,2	18,5	22,8	23,7

Beispiel 7

20

7.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren

60 g Borsäure, 6 g Boraxdecahydrat und 75 g eines Methyl-veretherten
25 Melaminharzes (mittlere Molmasse 1500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 2,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar) werden in 250 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 1 : 2) unter Erwärmen bei 60 °C gelöst. Die Lösung wird im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 60 °C und 600 U/min auf eine bewegte Mischung aus 800 g Kiefernholzspänen (Partikelgröße 0,4
30 bis 2,5 mm, Restfeuchte 10 Masse%) und 110 g Hanffasern (Länge 1,5 bis 18 mm, mittlerer Durchmesser 0,06 mm, Restfeuchte 10 Masse%) innerhalb von 15 min aufgesprüht.

Nachfolgend werden 35 g Melamincyanurat (mittlere Partikelgröße 15 µm) in den Mischer bei 1200 U/min dosiert, die Temperatur auf 90 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Lignocellulosepartikel auf eine Restfeuchte von 2,0 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstandes der Imprägnierlösung zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

7.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1085 g der in 7.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 220 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Triethylen-glycol verethertes Melaminharz-oligomer, mittlere Molmasse 3000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 7 Mol% der Methylolgruppen sind mit Triethylenglycol verethert), und 75 g Verarbeitungshilfsmittel (Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs, Molmassengewichtsmittel 6500, Vinylacetatgehalt 16 Masse%) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/60 bar zu 15-mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

7.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach

24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

5	Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
	Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	12,8	17,8	21,8	22,4

10 Beispiel 8

8.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Schmelze- imprägnierverfahren

15 In einem Brabender-Knetter (Fassungsvolumen 500 ml) werden 85 g eines
granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Bis(hydroxyethyl)te-
rephthalat verethertes Melaminharz oligomer, mittlere Molmasse 4500, Molver-
hältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3,2, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 22
20 Mol% der Methylolgruppen sind mit Bis(hydroxyethyl)terephthalat verethert) bei 85
°C aufgeschmolzen und in die Schmelze 25 g Borsäure, 12 g Borax und 6 g
Melamin dosiert und 10 min mit der Melaminharzschmelze homogenisiert.
Nachfolgend werden in die Schmelze 260 g Eichenholzpartikel (mittlerer
Durchmesser 0,35 mm, Restfeuchte 1,0 Masse%) dosiert und zur Imprägnierung
mit der Schmelze 8 min bei 85 °C geknetet. Durch Temperaturerhöhung auf 105
25 °C und 4 min Kneten erfolgt eine partielle Aushärtung des veretherten
Melaminharz oligomers. Die Flammschutzmischung wird ausgetragen und nach
dem Erstarren in einer Schneidmühle vermahlen.

8.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu 30 lignocellulosischen Verbundstoffen

400 g der in 8.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 100 g eines gemahlenden Phenolnovolaks (mittlere Molmasse 720, Molverhältnis Phenol/Formaldehyd 1 : 0,68) und 25 g Polycaprolacton (Molmasse 38000) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 120 °C compoundiert und granuliert.

- 5 Die hergestellten Formmassen werden bei 180 °C/50 bar zu 15-mm Composite-Platten 150 x 150 mm verpresst.

8.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

- 10 Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

- 15 Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	12,8	15,9	21,8	22,6

Patentansprüche

5 1. Flammenschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe,

gekennzeichnet durch,

10 -60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische
Stoffe und

-40 bis 10 Masse% eines an und/oder in die partikelförmigen und/oder
faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten
Flammenschutzmittelkonzentrats, mit

15

16 bis 60 Masse% Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder
deren Salze, und
16 bis 75 Masse% Melaminharzen,

20 wobei die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze
chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die
Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der
partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert
vorliegen.

25

2. Flammenschutzmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass,
das an und/oder in die partikelförmigen und/oder faserförmigen
lignocellulosischen Stoffe trägerfixierte Flammenschutzmittelkonzentrat weiterhin
bis zu 50 Masse% Synergisten und/oder bis zu 25 Masse% weitere Additive
30 aufweist.

3. Flammenschutzmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe

Späne, Fasern und/oder Granulatpartikel aus Nadel- und/oder Laubhölzern, Regeneratcellulosefasern, Papierfasern, Baumwollfasern und/oder Bastfasern aus Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Sisal oder Kenaf sind.

- 5 4. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze partiell oder vollständig mit C_1 - C_{18} -Monoalkoholen, Dialkoholen und/oder Polyalkoholen veretherte Polykondensate aus Melamin und C_1 - C_8 -Aldehyden, bevorzugt aus Melamin und Formaldehyd, sind.
- 10 5. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50.000 sind.
- 15 6. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, Borsäure, Metaborsäure, Natriumtetraborat, Natriumoctaborat und/oder Ammoniumpentaborat sind, wobei das
- 20 Molverhältnis $B_2O_3:Na_2O$ 1:0 bis 2:1 beträgt.
- 25 7. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Synergisten Harnstoff, Melamin, Melamincyanurat, nichtveretherte Melaminharzvorkondensate, partiell veretherte Melaminharzvorkondensate, Cyanursäure und/oder Phosphorsalze vom Typ Natriumphosphate, Mono-ammoniumphosphate und/oder Ammoniumpolyphosphate sind, wobei der Anteil der Phosphorsalze, bezogen auf die Gesamtsumme der Synergisten, 0 bis 60 Masse% beträgt.
- 30 8. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Additive

Hydrophobierungsmittel, Imprägnierhilfsmittel und/oder Fixierhilfsmittel für Flammenschutzmittel sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines schwer entflammaren lignocellulosischen Verbundstoffes mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüchen 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Verbundstoff nach einem Flüssigimprägnierverfahren hergestellt wird, bei dem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, und die mit Flammenschutzmittelkonzentraten imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharzen getrocknet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten gelöst oder dispergiert enthalten; imprägniert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem

Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze gelöst oder dispergiert enthalten; imprägniert werden.

- 5 12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Flammenschutzmittel und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, imprägniert werden.
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Flammenschutzmittel und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%; imprägniert werden.
- 15
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und nachfolgend mit Lösungen der Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, imprägniert werden.
- 25
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen der Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, nachfolgend mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und

nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, imprägniert werden.

5

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

10

17. Verfahren zur Herstellung eines schwer entflammaren lignocellulosischen Verbundstoffes mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem dem Ansprüche 1 bis 8,

15

dadurch gekennzeichnet, dass

20

die Flammschutzmischung nach einem Schmelzeimprägnierverfahren hergestellt wird, bei dem in Schmelzen von Melaminharzen bei 35 bis 130 °C Flammschutzmittel dispergiert und partiell gelöst werden; und nachfolgend die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe in den Mischungen dispergiert und schmelzeimprägniert werden,

25

wobei durch Temperaturerhöhung auf 90 bis 170 °C eine partielle Aushärtung des Melaminharzes erfolgt, und wobei die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

30

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei dem Schmelzeimprägnierverfahren in den Schmelzen von Melaminharzen bei 35

bis 130 °C neben den Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und auch Synergisten dispergiert und partiell gelöst werden.

- 5 19. Verfahren mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

10 der Verbundstoff nach einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren hergestellt wird, bei dem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder
Dispersionen von Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren
15 Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert und die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe getrocknet werden.

20 20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharze von 10 bis 60 Masse% und
gleichzeitig oder nachfolgend mit Lösungen der Flammenschutzmittel vom Typ
25 Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharze getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten als Feststoffe
zugemischt werden.

30

21. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit

Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten und Melaminharze als Feststoffe zugemischt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen und/oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und Synergisten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Melaminharze als Feststoff zugemischt werden.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

24. Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen,

hergestellt durch

trockenes Vormischen der Komponenten

-40 bis 95 Masse% Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

-5 bis 60 Masse% Duomer-Prepolymeren vom Typ Phenolharze;
Harnstoffharze, Melaminharze, Guanidinharze, Cyanamidharze und/oder
Anilinharze und

-0,1 bis 10 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Hilfsstoffen,

5

und Granulierung.

25. Formmassen nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die
Herstellung durch eine dem trockenen Vormischen der Komponenten
nachfolgende Schmelzecompoundierung bei 100 bis 170.°C und Granulierung
erfolgt.

10

26. Flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe, **hergestellt durch**
Extrusion, Spritzguss oder Pressen der Formmassen nach Anspruch 24 oder
25 und Aushärtung.

15

27. Verwendung der lignocellulosischen Verbundstoffe nach Anspruch 26 als
schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe für Anwendungen im
Außeneinsatz auf dem Bau- und Freizeitsektor.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L97/02 B27K3/52 C09K21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B27K C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 152 063 A (* HORNITEX WERKE GEBR KUNNEMEYER GMBH & CO KG) 31 July 1985 (1985-07-31)	1-3, 6, 26, 27
A	examples 2, 3, 5, 6	9, 17, 19
X	DE 34 38 735 A1 (DESOWAG-BAYER HOLZSCHUTZ GMBH; DESOWAG MATERIALSCHUTZ GMBH, 4000 DUESS) 26 June 1986 (1986-06-26)	1-3, 6, 8, 26, 27
A	claims; examples 1, 3	9, 17, 19
X	US 6 030 562 A (LEHTINEN ET AL) 29 February 2000 (2000-02-29)	1-3, 6, 8, 26, 28
A	column 3, line 14 - line 29 claims; example 1	9, 17, 19
X	US 5 569 542 A (BURTON ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29)	1
	claims; example 2	

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2005

Date of mailing of the international search report

27/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 2004/014748

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 22 008 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document -----	1,24
A	DE 100 30 563 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 10 January 2002 (2002-01-10) the whole document -----	1,3,9
A	US 6 620 349 B1 (LOPEZ RICHARD A) 16 September 2003 (2003-09-16) the whole document -----	1
A	US 4 039 645 A (COYLE ET AL) 2 August 1977 (1977-08-02) claims; example -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014748

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2152063	A	31-07-1985	DE 3346908 A1	18-07-1985
			AT 386378 B	10-08-1988
			AT 392284 A	15-01-1988
			AU 567785 B2	03-12-1987
			AU 3688084 A	04-07-1985
			BE 901268 A1	29-03-1985
			CH 665995 A5	30-06-1988
			DD 234253 A5	26-03-1986
			DK 596984 A ,B,	25-06-1985
			FI 844992 A ,B,	25-06-1985
			FR 2557006 A1	28-06-1985
			SE 461773 B	26-03-1990
			SE 8406582 A	25-06-1985
DE 3438735	A1	26-06-1986	AT 389881 B	12-02-1990
			AT 305085 A	15-07-1989
			BE 903450 A1	16-04-1986
			CA 1253657 A1	09-05-1989
			CH 670599 A5	30-06-1989
			DK 483085 A	24-04-1986
			ES 8703103 A1	16-04-1987
			FI 854130 A	24-04-1986
			FR 2572010 A1	25-04-1986
			GR 852546 A1	18-02-1986
			HU 42114 A2	29-06-1987
			IT 1185999 B	18-11-1987
			JP 1972008 C	27-09-1995
			JP 6096244 B	30-11-1994
			JP 61102213 A	20-05-1986
			NL 8502809 A ,B,	16-05-1986
			NO 853268 A ,B,	24-04-1986
			SE 463859 B	04-02-1991
			SE 8504207 A	24-04-1986
			US 4935457 A	19-06-1990
US 6030562	A	29-02-2000	AT 235999 T	15-04-2003
			CA 2312335 A1	10-06-1999
			DE 69813010 D1	08-05-2003
			DE 69813010 T2	25-09-2003
			EP 1035955 A1	20-09-2000
			ES 2193599 T3	01-11-2003
			NO 20002845 A	02-06-2000
			WO 9928102 A1	10-06-1999
US 5569542	A	29-10-1996	AU 673281 B2	31-10-1996
			CA 2140319 A1	17-07-1996
			AU 7260294 A	28-02-1995
			WO 9503925 A1	09-02-1995
			EP 0711220 A1	15-05-1996
			JP 9503457 T	08-04-1997
			NZ 294188 A	29-01-1997
			SG 50438 A1	20-07-1998
DE 10022008	A1	15-11-2001	AT 280807 T	15-11-2004
			AU 6576301 A	20-11-2001
			WO 0185847 A1	15-11-2001
			DE 50104615 D1	30-12-2004
			DK 1278802 T3	14-03-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10022008	A1	EP 1278802 A1	29-01-2003
DE 10030563	A1	10-01-2002	
		AT 292560 T	15-04-2005
		AU 7746601 A	08-01-2002
		WO 0200429 A1	03-01-2002
		DE 10192820 D2	22-05-2003
		DE 50105840 D1	12-05-2005
		EP 1294561 A1	26-03-2003
US 6620349	B1	16-09-2003	
		AU 8047501 A	30-01-2002
		EP 1409213 A2	21-04-2004
		WO 0206021 A2	24-01-2002
US 4039645	A	02-08-1977	
		CA 1057184 A1	26-06-1979
		DE 2530295 A1	22-01-1976
		FI 751707 A	09-01-1976
		FR 2277669 A1	06-02-1976
		JP 51009170 A	24-01-1976
		NL 7507884 A	12-01-1976
		SE 7507307 A	09-01-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014748

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L97/02 B27K3/52 C09K21/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B27K C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 152 063 A (* HORNITEX WERKE GEBR KUNNEMEYER GMBH & CO KG) 31. Juli 1985 (1985-07-31)	1-3, 6, 26, 27
A	Beispiele 2, 3, 5, 6	9, 17, 19
X	DE 34 38 735 A1 (DESOWAG-BAYER HOLZSCHUTZ GMBH; DESOWAG MATERIALSCHUTZ GMBH, 4000 DUESS) 26. Juni 1986 (1986-06-26)	1-3, 6, 8, 26, 27
A	Ansprüche; Beispiele 1, 3	9, 17, 19
X	US 6 030 562 A (LEHTINEN ET AL) 29. Februar 2000 (2000-02-29)	1-3, 6, 8, 26, 28
A	Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 29 Ansprüche; Beispiel 1	9, 17, 19
X	US 5 569 542 A (BURTON ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29)	1
	Ansprüche; Beispiel 2	

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014748

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 22 008 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 15. November 2001 (2001-11-15) das ganze Dokument -----	1,24
A	DE 100 30 563 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 10. Januar 2002 (2002-01-10) das ganze Dokument -----	1,3,9
A	US 6 620 349 B1 (LOPEZ RICHARD A) 16. September 2003 (2003-09-16) das ganze Dokument -----	1
A	US 4 039 645 A (COYLE ET AL) 2. August 1977 (1977-08-02) Ansprüche; Beispiel -----	1,9

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2152063	A	31-07-1985	DE 3346908 A1	18-07-1985
			AT 386378 B	10-08-1988
			AT 392284 A	15-01-1988
			AU 567785 B2	03-12-1987
			AU 3688084 A	04-07-1985
			BE 901268 A1	29-03-1985
			CH 665995 A5	30-06-1988
			DD 234253 A5	26-03-1986
			DK 596984 A ,B,	25-06-1985
			FI 844992 A ,B,	25-06-1985
			FR 2557006 A1	28-06-1985
			SE 461773 B	26-03-1990
			SE 8406582 A	25-06-1985
DE 3438735	A1	26-06-1986	AT 389881 B	12-02-1990
			AT 305085 A	15-07-1989
			BE 903450 A1	16-04-1986
			CA 1253657 A1	09-05-1989
			CH 670599 A5	30-06-1989
			DK 483085 A	24-04-1986
			ES 8703103 A1	16-04-1987
			FI 854130 A	24-04-1986
			FR 2572010 A1	25-04-1986
			GR 852546 A1	18-02-1986
			HU 42114 A2	29-06-1987
			IT 1185999 B	18-11-1987
			JP 1972008 C	27-09-1995
			JP 6096244 B	30-11-1994
			JP 61102213 A	20-05-1986
			NL 8502809 A ,B,	16-05-1986
			NO 853268 A ,B,	24-04-1986
			SE 463859 B	04-02-1991
			SE 8504207 A	24-04-1986
			US 4935457 A	19-06-1990
US 6030562	A	29-02-2000	AT 235999 T	15-04-2003
			CA 2312335 A1	10-06-1999
			DE 69813010 D1	08-05-2003
			DE 69813010 T2	25-09-2003
			EP 1035955 A1	20-09-2000
			ES 2193599 T3	01-11-2003
			NO 20002845 A	02-06-2000
			WO 9928102 A1	10-06-1999
US 5569542	A	29-10-1996	AU 673281 B2	31-10-1996
			CA 2140319 A1	17-07-1996
			AU 7260294 A	28-02-1995
			WO 9503925 A1	09-02-1995
			EP 0711220 A1	15-05-1996
			JP 9503457 T	08-04-1997
			NZ 294188 A	29-01-1997
DE 10022008	A1	15-11-2001	SG 50438 A1	20-07-1998
			AT 280807 T	15-11-2004
			AU 6576301 A	20-11-2001
			WO 0185847 A1	15-11-2001
			DE 50104615 D1	30-12-2004
			DK 1278802 T3	14-03-2005

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10022008 A1		EP 1278802 A1	29-01-2003
DE 10030563 A1	10-01-2002	AT 292560 T	15-04-2005
		AU 7746601 A	08-01-2002
		WO 0200429 A1	03-01-2002
		DE 10192820 D2	22-05-2003
		DE 50105840 D1	12-05-2005
		EP 1294561 A1	26-03-2003
US 6620349 B1	16-09-2003	AU 8047501 A	30-01-2002
		EP 1409213 A2	21-04-2004
		WO 0206021 A2	24-01-2002
US 4039645 A	02-08-1977	CA 1057184 A1	26-06-1979
		DE 2530295 A1	22-01-1976
		FI 751707 A	09-01-1976
		FR 2277669 A1	06-02-1976
		JP 51009170 A	24-01-1976
		NL 7507884 A	12-01-1976
		SE 7507307 A	09-01-1976

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.